

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-146001

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|----------|----|--------|
| C 2 3 C 22/00 | Z | | | |
| B 3 2 B 15/08 | G | | | |
| C 0 9 D 175/00 | PHM | 8620-4 J | | |
| C 2 3 C 22/28 | | | | |

審査請求 未請求 請求項の数6(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-300107

(22)出願日 平成4年(1992)11月10日

(71)出願人 000213840

朝日化学工業株式会社

大阪市中央区北浜4丁目7番28号

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 丸 俊一

大阪市城東区鳴野西4-1-24 朝日化学
工業株式会社内

(72)発明者 木屋 敏夫

大阪市城東区鳴野西4-1-24 朝日化学
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 西教 圭一郎

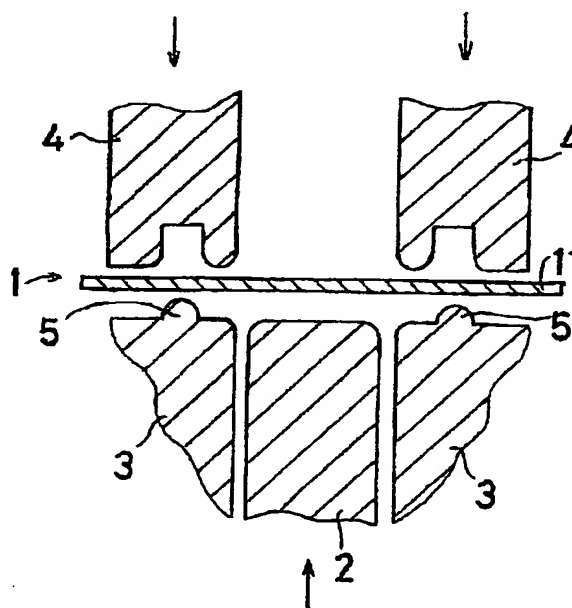
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板用有機表面処理剤およびこれによって処理されたアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板

(57)【要約】

【目的】 加工性、耐食性および耐アルカリ性に優れたアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板を得る。

【構成】 ポリエステル系樹脂またはポリウレタン系樹脂を含む樹脂組成物をアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板の表面に0.3~4 g/m²の厚さで塗布する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水分散性もしくは水溶性ポリエステル樹脂または水分散性もしくは水溶性ポリウレタン樹脂の1種または2種以上の混合物を含むことを特徴とするアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板用有機表面処理剤。

【請求項2】 水分散性もしくは水溶性ポリエステル樹脂または水分散性もしくは水溶性ポリウレタン樹脂の1種または2種以上の混合物を含む樹脂組成物をクロム酸換算で60mg/m²未満の厚さでクロメート処理した、またはクロメート処理しないアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板の表面に0.3~4g/m²の乾燥重量の厚さで塗布することを特徴とするアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板。

【請求項3】 前記樹脂組成物が総クロム量に対し6価のクロム量が30%以上であるクロム化合物を、前記樹脂分に対し酸化クロム換算で0.1~5%配合したものであることを特徴とする請求項2記載のアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板。

【請求項4】 前記アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板が、クロメート処理しないものであることを特徴とする請求項3記載のアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板。

【請求項5】 前記樹脂組成物が、ガラス転移温度40℃以上の樹脂とガラス転移温度40℃未満の樹脂とを、そのクロム酸化物を除いた乾燥重量比で95:5~50:50の割合で含む混合物であることを特徴とする請求項2~請求項4記載のいずれか1項に記載のアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板。

【請求項6】 前記樹脂組成物が、さらにオレフィン系ワックスを乾燥重量で0.1~20%含むことを特徴とする請求項2~請求項5のいずれか1項に記載のアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板用有機表面処理剤およびこれによって処理されたアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】 アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板は、アルミニウムが4~7.5重量%残りの大半が亜鉛、さらにSi, Mg, Ce-La (ミッシュメタル) など第3成分が微量添加された合金によってめっきされた鋼板である。

【0003】 現在、製品化されている物は、アルミニウムが4~10重量%、Mg, Ce-Laを約0.1重量%、残部が亜鉛から成る合金をめっきした低アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板と、アルミニウムを5.5重量%、亜鉛を43.4重量%、Siを1.6重量%配合した合金をめっきした高アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板との2種類がある。そして、耐食性に関しては、従来の溶融亜鉛めっき鋼板と同一めっき厚みで比較して、低

アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板で1.5~2倍、高アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板では3~6倍の耐食性に優れた性質を有する。この優れた耐食性から、屋根材、壁材などの建材製品、ガードレール、防音壁、排水溝などの土木製品の材料、自転車、家電製品、産業機器などの材料、さらには塗装鋼板の基板などとして幅広く使用されている。しかしながら、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板においては、そのめっき層にはアルミニウムが配合されているため、特に、高アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板では、従来の亜鉛めっき鋼板と比較して、以下のような問題が存在する。

【0004】 (1) めっきしたままの状態では湿潤環境下におかれると、亜鉛めっき鋼板よりは少ないが発錆する。錆が亜鉛めっき鋼板では白色であるが、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板では灰色から黒色であり、めっき表面が黒変し、著しく商品価値が低下する。これを解決するために従来は、アルミニウム-亜鉛合金めっき層の上にクロメート処理を行っている。

【0005】 (2) 従来の溶融亜鉛めっき鋼板と比較して、めっき被膜が硬く、ロール成形やプレス成形を行って加工する際に、潤滑性が悪く、めっき層が破壊されたり、摩擦熱によってめっき層が成形ロールやプレス金型に融着する現象を生じたりする。この結果、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板から出る金属粉末が成形ロールやプレス金型に付着することになり、成形品のコーナ部分にこの金属粉末がたまって焼付き現象を生じたり、傷やアブレーションなどの欠陥を生じたりして外観変化が発生する。これを解決するために従来は、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板の表面に油やワックスなどの潤滑剤を塗布している。しかし、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板を屋根材として使用するとき、施工時に足を滑らせる危険性があり、またこの上に塗装を施す場合を考えて出荷時に潤滑剤を完全に除去しなければならない。このような潤滑剤の塗布と除去の手間を省略するために、アクリル系樹脂でアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板の表面を被覆する方法が提案されている。そしてこの方法では、同時にアクリル系樹脂にクロム酸を添加することによって(1)に述べたクロメート処理に代えることもできる(特公平1-53353、特公平4-2672)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板の用途が拡がり、屋根材、壁材などの建材製品、ガードレール、防音壁、排水溝などの土木製品に使用された場合、スレート、コンクリートなどのアルカリ金属またはアルカリ土金属を含む材料と接触することが多くなり、これらからアルカリ成分が溶出し、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板の表面がアルカリ成分の影響を受け著しく黒変し、外観が劣化し、激しい場合は使用不能になる。

【0007】本発明の目的は、耐アルカリ性を有し、その上湿潤環境下での耐黒錆性（耐食性）と、潤滑性とを有するアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板およびそれに用いる有機被覆処理剤を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、水分散性もしくは水溶性ポリエステル樹脂または水分散性もしくは水溶性ポリウレタン樹脂の1種または2種以上の混合物を含むことを特徴とするアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板用有機表面処理剤である。

【0009】また本発明は、水分散性もしくは水溶性ポリエステル樹脂または水分散性もしくは水溶性ポリウレタン樹脂の1種または2種以上の混合物を含む樹脂組成物をクロム酸換算で $60\text{mg}/\text{m}^2$ 未満の厚さでクロメート処理した、またはクロメート処理しないアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板の表面に $0.3\sim 4\text{g}/\text{m}^2$ の乾燥重量の厚さで塗布することを特徴とするアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板である。

【0010】また本発明は、前記樹脂組成物が総クロム量に対し6価のクロム量が30%以上であるクロム化合物を、前記樹脂分に対し酸化クロム換算で $0.1\sim 5\%$ 配合したものであることを特徴とする。

【0011】また本発明は、前記アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板が、クロメート処理しないものであることを特徴とする。

【0012】また本発明は、前記樹脂組成物が、ガラス転移温度 40°C 以上の樹脂とガラス転移温度 40°C 未満の樹脂とを、そのクロム酸化物を除いた乾燥重量比で95:5～50:50の割合で含む混合物であることを特徴とする。

【0013】さらにまた本発明は、前記樹脂組成物が、さらにオレフィン系ワックスを乾燥重量で $0.1\sim 20\%$ 含むことを特徴とする。

【0014】

【作用】本発明者らは鋭意研究し、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板に用いる耐アルカリ性に優れ、湿潤環境下での耐食性と潤滑性にも優れた合成樹脂被膜を得ることができた。合成樹脂被膜の性状は、樹脂の骨格、官能基の種類、膜厚などに関係する。

【0015】本発明に従えば、ポリエステル樹脂とポリウレタン樹脂が耐アルカリ性が良好であり、近年のVOC規制などの観点から水分散性または水溶性であることが好ましい。また樹脂の膜厚は、耐アルカリ性を考えれば厚い程よいが、膜厚が厚い程乾燥、焼付きに時間がかかり、乾燥、焼付きが不十分な場合は造膜が不十分になり、かえって耐アルカリ性が劣り、高コストとなる。したがって、本発明の樹脂被膜量が $0.3\text{g}/\text{m}^2$ （乾燥重量以下同じ）で、従来例のアクリル系樹脂の $1\text{g}/\text{m}^2$ と同等またはそれ以上の耐食効果があるので、めっきや塗装と同一製造ラインで処理する場合、 $4\text{g}/\text{m}^2$ 以

上とする必要はない。

【0016】ポリエステル樹脂やポリウレタン樹脂は、アクリル系樹脂と同等またはそれ以上の塗膜の潤滑性を有し、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板の表面を被覆し、かつ完全に造膜するという意味で $0.3\sim 4\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で良く、好ましくは性能とコストの面から $0.8\sim 1.5\text{g}/\text{m}^2$ でよい。さらに、特別な深絞り用途に対しては、その加工性を容易にするために上記ポリエステル樹脂またはポリウレタン樹脂被膜中に乾燥重量で $0.1\sim 20\%$ のポリオレフィン系ワックスを添加することが好ましい。ポリオレフィン系ワックスの添加量は、 0.1% 以下では効果が小さく、また多いほど加工性は向上するが 20% を超えると耐食性、耐アルカリ性が低下する。

【0017】耐食性については、クロメート処理が必要である。クロメート処理の方法として、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板上にクロメート処理した後、ポリエステル系樹脂やポリウレタン系樹脂被膜を施す方法およびこれらの樹脂中に6価クロムを含有させる方法がある。実ラインを想定した場合、前記アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板上にクロメート処理した後、樹脂被膜を施す方法ではクロメート処理後の乾燥により鋼帯の温度が上昇するため、樹脂の塗布管理が非常に難しくなる。したがって、樹脂中に6価クロムを含有させる方法が好ましい。樹脂中の6価クロムは焼付け時に1部3価クロムに還元される。本発明の樹脂における6価クロムの全クロムに占める割合は、30%以上が好ましい。本発明において、特に6価クロムの溶出を防止する必要があるときはグリコールなどの還元剤を使用し、樹脂被膜中の6価クロムの割合を30%まで下げることが可能である。樹脂に添加するクロム化合物の割合は、樹脂の固形分に対して CrO_3 換算で $0.1\sim 5\%$ が良い。 CrO_3 が 0.1% より低いと十分な耐食性が発現されない。また、 5% より多いと耐アルカリ性が低下するとともに、樹脂組成物の安定性が悪くなる。本発明に使用するクロム化合物としては、 CrO_3 、 K_2CrO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ など6価クロム化合物であれば特に限定されない。

【0018】クロメート処理をさらに完全にするために、アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板上にクロメート処理をした後に、前記の添加範囲の6価クロムを含有したポリエステル樹脂やポリウレタン樹脂を被覆してもよい。この方法では、耐アルカリ性を低下させずに耐食性を向上できる。このとき使用する下地のクロメート処理は、 CrO_3 換算で $60\text{mg}/\text{m}^2$ 未満で行うことが好ましい。 $60\text{mg}/\text{m}^2$ 以上では被膜が黄色く見えて外観が著しく損なわれる。

【0019】本発明において使用するポリエステル樹脂およびポリウレタン系樹脂は、その種類により樹脂被膜硬度が異なる。被膜硬度が高いほど、平面での潤滑性能

は向上するが、加工すると加工部に微細なクラックが生じるため、加工部での耐アルカリ性および耐食性が低下する。したがって、本発明ではガラス転移温度(T_g)が80～40℃と高く、被膜硬度が高い樹脂とT_gが、40未満～10℃と低く被膜硬度の低い樹脂とを乾燥重量比95:5～50:50の範囲で混合して用いることが好ましい。一般に、T_gが低い樹脂は、平面での耐アルカリ性、耐食性、潤滑性は劣るが、これによって平面部、加工部の耐アルカリ性、耐食性、潤滑性に優れた樹脂被膜となる。

【0020】

【実施例】以下、実施例でもって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0021】実施例1～10

クロメート処理をしないアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板として、板厚が0.6mm、めっき層の組成がAl=55%、Zn=43.4%、Si=1.6% (いずれも重量%) でめっき付着量が片面75g/m²のものを使用した。試験片の大きさは、ビード付ハット成形試験*

*用は、250mm×50mm、その他の試験用は、150mm×75mmを用いた。

【0022】一方、樹脂組成物は、表1に示すガラス転移温度を有するポリエステル系樹脂またはポリウレタン系樹脂250gと6価クロムを全クロムに対し50%含む酸化クロム2.5gとに水を加えて1kgとし、これを日本パーカーライジング社製バルクリーナで30秒浸漬し、樹脂水溶液または樹脂水分散液を作成した。この樹脂水溶液または樹脂水分散液を脱脂処理した上記アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板の表面にパーコートNo.5～No.20を使用して、乾燥被膜量が2g/m²となるように塗布した。その後、直ちに500℃の熱風乾燥炉に5秒間入れて、乾燥造膜させた。このときの板温は70℃であった。これを冷却することによって試験板とした。なお、膜厚は試験片の塗装前後の重量を測定して2g/m²であることを確認した。

【0023】

【表1】

| | 樹脂名 | 性 状 | ガラス転移温度 |
|-------|--------------------|------|---------|
| 実施例1 | ポリエステル樹脂(1) | 水分散性 | 67℃ |
| 実施例2 | ポリエステル樹脂(2) | 水分散性 | -10℃ |
| 実施例3 | ポリエステル樹脂(3) | 水分散性 | 80℃ |
| 実施例4 | ポリエステル樹脂(4) | 水分散性 | 38℃ |
| 実施例5 | ポリエステル樹脂(5) | 水溶性 | 42℃ |
| 実施例6 | ポリエステル樹脂(6) | 水溶性 | 0℃ |
| 実施例7 | ポリウレタン樹脂(1) | 水溶性 | 45℃ |
| 実施例8 | ポリウレタン樹脂(2) | 水溶性 | 0℃ |
| 実施例9 | ポリウレタン樹脂(3) | 水分散性 | 40℃ |
| 実施例10 | ポリウレタン樹脂(4) | 水分散性 | 0℃ |
| 比較例1 | アクリル系樹脂ES-20 | 水分散性 | 47℃ |
| 比較例2 | アクリル-スチレン系樹脂F-2000 | 水分散性 | 28℃ |
| 比較例3 | アクリル系樹脂FC-490 | 水分散性 | -3℃ |

【0024】得られた試験片について、加工性、耐食性、耐アルカリ性、加工部の耐食性および耐アルカリ性ならびに被膜の色調を試験した。その結果を、表2に示す。

【0025】比較例1～3

樹脂組成物として、表1に示すアクリル系樹脂(1)(中央理化工業(株)製、商品名 ES-20)、アクリル-スチレン系樹脂(旭化成(株)製、商品名ポリト

ロンF-2000)およびアクリル系樹脂(2)(東洋紡(株)製、商品名 タフチックFC-490)を用いた。これらの樹脂のガラス転移温度を測定した結果は、表1のとおりであった。これらの樹脂を用い、実施例1～10と同じ方法で同じ大きさの試験片を得て、同じ試験をした。その結果を表2に示す。

【0026】

【表2】

| | 加工性 | 耐食性 | 耐アルカリ性 | 加工部耐食性 | 加工部耐アルカリ性 | 被膜の色調 |
|-------|-----|-----|--------|--------|-----------|-------|
| 実施例1 | 4 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例2 | 4 | 5 | 4 | 5 | 4 | 5 |
| 実施例3 | 4 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例4 | 4 | 5 | 4 | 5 | 4 | 5 |
| 実施例5 | 4 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例6 | 4 | 5 | 4 | 5 | 4 | 5 |
| 実施例7 | 4 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例8 | 4 | 5 | 4 | 5 | 4 | 5 |
| 実施例9 | 4 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例10 | 4 | 5 | 4 | 5 | 4 | 5 |
| 比較例1 | 2 | 4 | 1 | 2 | 1 | 5 |
| 比較例2 | 2 | 4 | 1 | 2 | 1 | 5 |
| 比較例3 | 2 | 4 | 1 | 2 | 1 | 5 |

【0027】次に、試験方法を説明する。この試験方法は、以下の実施例、比較例でも同じく用いた。

【0028】(1) 加工性

図1に示すビード付ハット成形試験機1を用いて、250mm×50mmの試験片11を、図1のように台3と押え4の間に入れ、押え4を下降して試験片11を押えた状態で、ポンチ2を70mm/secの速さで43mm上昇させて試験片11に凸部を形成するとともに、台3のビード部5によって試験片11を摺動させた。なお、図2は加工後の試験機1および試験片11の断面図を示し、図3は成形加工後の試験片11の斜視図である。試験片の評価は、試験片の表面を目視観察して、次の5点法で行う。

【0029】5 かじりや樹脂およびメタルにピックアップがない

4 かじりがわずかに生じ、樹脂およびメタルのピックアップ5mg以下

3 かじりが若干生じ、樹脂およびメタルのピックアップ5～10mg

2 かじりがかなり生じ、樹脂およびメタルのピックアップ100mg

1 加工部が破断し、加工不能

(2) 耐食性

5%食塩水による塩水噴霧試験 35℃×400時間 (JIS Z 2371)

試験片の目視による5段階評価

5 白錆の発生なし

4 白錆発生率5%未満

3 白錆発生率5～10%

2 白錆発生率10～50%

1 白錆発生率50%以上

(3) 耐アルカリ性

1%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬試験 30℃×30分

試験片の目視による5段階評価

5 黒錆の発生なし

4 黒錆がわずかに発生しているが、目立たない

3 黒錆が発生して、やや目立つ

2 黒錆が発生して、全体が黒くなっている

1 黒錆が発生して、非常に黒く被膜が一部脱落する

(4) 加工部耐食性

150mm×75mmの試験片を安田製作所製の曲げ試験機によって、図4に示すD=10mm、R=5mmのU字形試験片12を作り、曲げ面(図3の矢符13で示す部分)の外側に5%食塩水を35℃で400時間噴霧し、曲げ面を目視し、5段階評価する。

【0030】評点は、(2)の耐食性と同じ。

【0031】(5) 加工部耐アルカリ性

(4)と同様の方法で、同様の試験片を作り、曲げ面を0.5%水酸化ナトリウム水溶液に30℃で15分浸漬し、曲げ面を目視で5段階評価する。

【0032】評点は、(3)の耐アルカリ性と同じ。

【0033】(6) 被膜の色調

目視で下地の鋼板との色の差を観察し、5段階評価する。

【0034】5 下地の鋼板と同色

4 下地の鋼板とわずかに色が違う

3 やや黄色に見える

2 かなり黄色く見える

1 黄色く見える

実施例1～10と比較例1～3とから、ポリエステル系およびポリウレタン系樹脂を用いるものが従来のアクリル系樹脂を用いたものよりも非加工部および加工部の耐アルカリ性に優れていることが判る。

【0035】実施例11

樹脂組成物の樹脂分として、表1のポリエステル樹脂
(1) (ガラス転移温度が40℃以上)とポリエステル樹脂(2) (ガラス転移温度が40℃未満)とを95:5の割合で混合したものを用いた他は、実施例1~10と同じ方法で同じ大きさの試験片を得て同じ試験をした。その結果を、表3に示す。

【0036】実施例12

樹脂組成物の樹脂分として、表1のポリエステル樹脂
(1) (ガラス転移温度が40℃以上)とポリエステル樹脂(2) (ガラス転移温度が40℃未満)とを50:50の割合で混合したものを用いた他は、実施例1~10と同じ方法で同じ大きさの試験片を得て同じ試験をした。その結果を、表3に示す。

【0037】実施例13

樹脂組成物の樹脂分として、表1のポリエステル樹脂 *

* (1) (ガラス転移温度が40℃以上)とポリエステル樹脂(2) (ガラス転移温度が40℃未満)とを40:60の割合で混合したものを用いた他は、実施例1~10と同じ方法で同じ大きさの試験片を得て同じ試験をした。その結果を、表3に示す。

【0038】実施例14

樹脂組成物の樹脂分として表1のポリエステル樹脂(2) (ガラス転移温度40℃未満)と、ポリエステル樹脂(3) (ガラス転移温度40℃以上)と、ポリウレタン樹脂(1) (ガラス転移温度40℃以上)とを30:40:30の割合で混合したものを用いた他は、実施例1~10と同じ方法で同じ大きさの試験片を得て同じ試験をした。その結果を、表3に示す。

【0039】

【表3】

| | 加工性 | 耐食性 | 耐アルカリ性 | 加工部耐食性 | 加工部耐アルカリ性 | 被膜の色調 |
|-------|-----|-----|--------|--------|-----------|-------|
| 実施例11 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 実施例12 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 実施例13 | 4 | 5 | 4 | 5 | 4 | 5 |
| 実施例14 | 4 | 5 | 4 | 5 | 4 | 5 |

【0040】実施例1~14の結果から、耐アルカリ性は、ガラス転移温度が40℃未満の樹脂のみを使ったものおよびその割合が50%以上のもので若干劣ることが判り、また加工部耐アルカリ性は、逆にガラス転移温度が40℃以上の樹脂のみを使ったもので劣ることが判る。しかし、ガラス転移温度が40℃以上の樹脂を95~50%と、ガラス転移温度が40℃未満の樹脂を5~50%混ぜることによって、非加工部および加工部の耐アルカリ性が改善されることが判る。

【0041】実施例15~17

樹脂組成物の樹脂分として、表1のポリエステル樹脂

(1)を用い、これに添加する酸化クロムに全クロムに※

※対する6価クロムの割合を、30%以上で表4のように変えた他は、実施例1~10と同じ方法で同じ大きさの試験片を作って同じ試験をした。その結果を、実施例1の結果とともに表4に示す。

【0042】比較例4

樹脂組成物の樹脂分として、表1のポリエステル樹脂(1)を用い、これに添加する酸化クロムに全クロムに対する6価クロムの割合を、30%未満(20%)とした他は、実施例1~10と同じ方法で同じ大きさの試験片を作って同じ試験をした。その結果を、表4に示す。

【0043】

【表4】

| | $\frac{Cr^{+6}}{Cr}$ | 加工性 | 耐食性 | 耐アルカリ性 | 加工部耐食性 | 加工部耐アルカリ性 | 被膜の色調 |
|-------|----------------------|-----|-----|--------|--------|-----------|-------|
| 実施例15 | 30% | 4 | 4 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例16 | 40% | 4 | 4 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例1 | 50% | 4 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例17 | 100% | 4 | 5 | 5 | 5 | 3 | 5 |
| 比較例4 | 20% | 4 | 3 | 5 | 2 | 3 | 5 |

【0044】表4から、全クロムに対する6価クロムの割合が30%未満では、非加工部および加工部の耐食性

が劣ることが判る。

【0045】実施例18, 19

樹脂組成物の樹脂として、表1のポリエステル樹脂

(1)を用い、これに添加する酸化クロム量を表5に示す0.75~12.5g(樹脂固形分比で0.3~5%)にした他は、実施例1~10と同じ方法で同じ大きさの試験片を作って同じ試験をした。その結果を、実施例1の結果とともに表5に示す。また、酸化クロムを含んだ樹脂組成物の安定性を調べるために、調整した樹脂組成物を1週間放置したが、樹脂組成物には変化はなかつた。

【0046】比較例5, 6

樹脂組成物の樹脂として、表1のポリエステル樹脂

(1)を用い、これに添加する酸化クロム量を表5に示*

| | CrO ₃ 添加量 (樹脂固形分比) | 加工性 | 耐食性 | 耐アルカリ性 | 加工部 耐食性 | 加工部 耐アルカリ性 | 被膜の色調 |
|-------|----------------------------------|-----|-----|--------|------------|---------------|-------|
| 実施例18 | 0.3% | 4 | 4 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例1 | 1% | 4 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例19 | 5% | 4 | 5 | 5 | 5 | 3 | 4 |
| 比較例5 | 0.1% | 4 | 3 | 5 | 5 | 3 | 5 |
| 比較例6 | 6% | 4 | 3 | 2 | 2 | 2 | 2 |

【0048】これから、酸化クロム添加量が0.3%未満または5%を超える樹脂組成物は、非加工部耐食性が劣り、また酸化クロム添加量が5%を超える過クロム樹脂は非加工部および加工部の耐アルカリ性、加工部耐食性が劣り、また被膜の色調も悪いことが判る。また、酸化クロムの添加量が多いと時間経過とともに、沈澱を生じる傾向があるが、5%以下では1週間後でも沈澱を生ぜず、安定な樹脂組成物であることが判る。

【0049】実施例20, 21

樹脂組成物の樹脂として、表1のポリエステル樹脂

(1)を用い、試験片に塗布する樹脂の膜厚を表6に示す0.3~4g/m²の厚さにした他は、実施例1~10と同じ方法で同じ大きさの試験片を作って同じ試験をした。その結果を、表6に示す。

※0と同じ方法で同じ大きさの試験片を作って同じ試験をした。その結果を、実施例1の結果とともに表6に示す。

| | 膜厚 g/m ² | 加工性 | 耐食性 | 耐アルカリ性 | 加工部 耐食性 | 加工部 耐アルカリ性 | 被膜の色調 |
|-------|------------------------|-----|-----|--------|------------|---------------|-------|
| 実施例20 | 0.3 | 4 | 5 | 4 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例1 | 2 | 4 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例21 | 4 | 4 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 比較例7 | 0.1 | 4 | 3 | 2 | 3 | 2 | 5 |
| 比較例8 | 5 | 4 | 5 | 3 | 4 | 3 | 4 |

【0052】これから、膜厚が0.3g/m²未満のときは、非加工部および加工部耐食性ならびに非加工部および加工部耐アルカリ性が劣り、膜厚が4g/m²を超える厚さのときは、非加工部および加工部耐アルカリ性

*す0.75gおよび12.5g(樹脂固形分比で0.3%未満および5%を超える量)にした他は、実施例1~10と同じ方法で同じ大きさの試験片を作って同じ試験をした。その結果を、表5に示す。また、実施例18, 19で行ったと同様に樹脂組成物の安定性を調べるために、調整した樹脂組成物を1週間放置した。その結果、酸化クロムの添加量が少ない比較例5では、樹脂組成物に変化はなかったが、酸化クロムの添加量が多い比較例6では酸化クロムの沈澱が生じた。さらに、樹脂固形分比で10%以上の酸化クロムを添加した樹脂組成物では、1週間後にゲル化し、使用不能となった。

【0047】

【表5】

※0と同じ方法で同じ大きさの試験片を作って同じ試験をした。その結果を、実施例1の結果とともに表6に示す。

【0050】比較例7, 8

樹脂組成物の樹脂として、表1のポリエステル樹脂

(1)を用い、試験片に塗布する樹脂の膜厚を表6に示す0.3g/m²未満(0.1g/m²)または4g/m²を超える厚さ(5g/m²)にした他は、実施例1~10と同じ方法で同じ大きさの試験片を作って同じ試験をした。その結果を、表6に示す。

【0051】

【表6】

が劣り、被膜色調が若干悪いことが判る。

【0053】実施例22, 23

樹脂組成物の樹脂として、表1のポリエステル樹脂

(1)を用い、これにオレフィン系ワックス(三洋化成

工業(株)製、商品名 パーマリンRN)を表7で示す樹脂固形分比で、0.1~20%添加した他は、実施例1~10と同じ方法で同じ大きさの試験片を作って同じ試験をした。その結果を、表7に示す。

【0054】比較例9

樹脂組成物の樹脂として、表1のポリエステル樹脂

(1)を用い、これにオレフィン系ワックス(三洋化成*

*工業(株)製、商品名 パーマリンRN)を表7で示す樹脂固形分比で、20%を超える量(25%)添加した他は、実施例1~10と同じ方法で、同じ大きさの試験片を作って同じ試験をした。その結果を、オレフィンワックスを加えない実施例1の結果とともに表7に示す。

【0055】

【表7】

| | ワックス添加量 (樹脂固形分比) | 加工性 | 耐食性 | 耐アルカリ性 | 加工部 耐食性 | 加工部 耐アルカリ性 | 被膜の色調 |
|-------|---------------------|-----|-----|--------|------------|---------------|-------|
| 実施例1 | 0% | 4 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例22 | 0.1% | 5 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例23 | 20% | 5 | 4 | 4 | 4 | 3 | 5 |
| 比較例9 | 25% | 5 | 4 | 2 | 4 | 2 | 5 |

【0056】これから、ワックスの添加によって加工性が若干向上するが、添加量が20%を超えると非加工部および加工部耐アルカリ性が低下することが判る。

【0057】実施例24~26

試験片に表8に示す60mg/m²未満の厚さにクロメート処理をしたアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板(アルミニウム-亜鉛合金めっきの条件は、実施例1~10と同じ)に、樹脂組成物の樹脂として、表1のポリエステル樹脂(1)を用いて、実施例1~10と同じ方法で同じ大きさの試験片を作って同じ試験をした。その結果を、クロメート処理をしない実施例1の結果とともに表8に示す。

※

| | クロメート処理 付着量 (mg/m ²) | 加工性 | 耐食性 | 耐アルカリ性 | 加工部 耐食性 | 加工部 耐アルカリ性 | 被膜の色調 |
|-------|--|-----|-----|--------|------------|---------------|-------|
| 実施例1 | 0 | 4 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 |
| 実施例24 | 1 | 4 | 5 | 5 | 4 | 4 | 5 |
| 実施例25 | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 実施例26 | 40 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 比較例10 | 60 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 2 |

【0060】これから、クロメート処理の厚さが少ないか、またはないと加工部の耐食性または耐アルカリ性が若干悪くなることが判る。反対に、クロメート処理の厚さが60mg/m²以上になると被膜の色調が悪くなることが判る。

【0061】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、ポリエステル系樹脂またはポリウレタン系樹脂を含む樹脂組成物で被覆するという簡便な方法によって、加工性、耐アルカリ性および耐食性に優れ、その色調も従来品と同等またはそれ以上のアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板が得

※【0058】比較例10

試験片に表8に示す60mg/m²の厚さにクロメート処理をしたアルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板(アルミニウム-亜鉛合金めっきの条件は、実施例1~10と同じ)に、樹脂組成物の樹脂として、表1のポリエステル樹脂(1)を用いて、実施例1~10と同じ方法で同じ大きさの試験片を作って同じ試験をした。その結果を、クロメート処理をしない実施例1の結果とともに表8に示す。

【0059】

【表8】

られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】試験片11の加工性を試験するためのビード付ハット試験機1の断面図である。

【図2】ビード付ハット試験機1で試験片11を加工した状態を示す断面図である。

【図3】ビード付ハット試験機1で加工成形された試験片11の斜視図である。

【図4】加工部耐食性および加工部耐アルカリ性を試験する試験片12の断面図である。

【符号の説明】

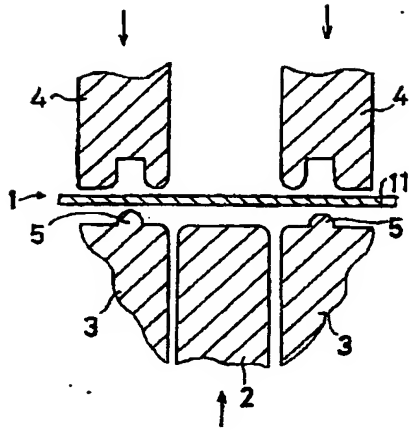
1 ビード付ハット試験機

11 加工性用試験片

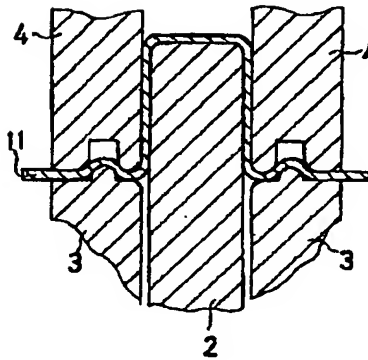
* 12 加工部耐食性および加工部耐アルカリ性用試験片

*

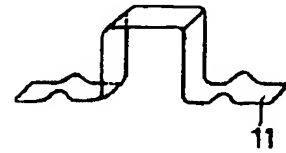
【図1】



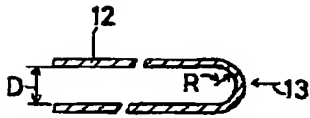
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 保母 芳彦
和歌山県和歌山市湊1850番地 住友金属工
業株式会社和歌山製鉄所内

(72)発明者 福留 博
和歌山県和歌山市湊1850番地 住友金属工
業株式会社和歌山製鉄所内

(72)発明者 植田 尚孝
和歌山県和歌山市湊1850番地 住友金属工
業株式会社和歌山製鉄所内